

洗浄による繊維の疲労に関する研究 (Ⅲ)

レーヨンの損傷劣化の機構

西 沢 信・木 藤 半 平

Studies on the Fatigue of Fibers by the Repeated Washings (Part 3)

—Mechanism of Fatigue of Rayon—

by

Makoto Nishizawa, Hanpei Kido

The model experiment on the fatigue of Rayon by repeated washings was carried out as in the case of Nylon-6 fibers.

- 1) Apparent fatigue of Rayon was also observed by the stress-strain curve, but Rayon showed different curve from them of Nylon-6 fibers.
- 2) Although the principal cause of the fatigue of fibers is considered the cutting of molecular chains, X-ray diffraction diagram, birefringence and others indicate the possibility of reorientation on crystalline region.

The different behavior of stress-strain curve observed in this experiment may be explained as a result of this reorientation phenomenon.

- 3) During the reorientation phenomenon took place on crystalline region, cutting of molecular chains is considered to be retain. This phenomenon was never observed in the case of Nylon-6 fibers.

1 緒 言

^{1) 2)} 前報^{1) 2)}までにおいて洗浄操作の繰返し中に働く伸長, 圧縮, 屈曲等の機械的応力によってもたらされる疲労現象としてナイロン-6繊維のような合成繊維では切断強度, 切断伸度, 初期弾性率等に低下をきたすことが認められ, この主因としては分子鎖切断並びに配向の乱れ等が考えられる結果を得て報告したが, 木綿に近いセルロース系の再生繊維である強力レーヨンについて前報²⁾に引き続き同様の実験を行ったところ, ナイロン-6繊維とはかなり異った挙動を示し興味ある所見を得たので報告する。

2 実 験 方 法

^{1) 2)} 前方までと同様単繊維を用い, 洗浄操作のモデルとしてラウンダーオメーターを使用した。試料としては太さ 2.15 デニールの強力レーヨンを 10cm に切断して用いた。試料の重量, 洗剤濃度, 処理後の条件は前報^{1) 2)}までと同様であるが, 浴比, 浴温, 処理時間等については前報^{1) 2)}までの結果を勘案して, 浴比 50, 浴温 50°C, 処理時間は 0, 1, 3, 5, 15, 20 時間とした。

強伸度曲線はオートグラフにより求めた。複屈折は偏光顕微鏡により Becke³⁾法で測定したが、浸液はトリクレジルホスフェート ($n=1.557$), n -ブチルステアレート ($n=1.446$), ジフェニルアミン ($n=1.670$) を混合して各種浸液を作成した。

粘度については、試料を硫酸、硝酸の混酸 ($H_2SO_4 : HNO_3 : H_2O = 63 : 27.5 : 9.5$) にて硝化してニトロセルロースとした後アセトンに溶解させ、 $25 \pm 0.05^\circ C$ の恒温水槽中でウペローデ粘度計を用いて粘度を測定し、極限粘度から平均分子量を求めた。

$[\eta] = 1.1 \times 10^{-4} \times M^{0.91}$ (η : 極粘度⁴⁾ M : 平均分子量⁵⁾) を用いて算出した。

粘度測定の場合の濃度に関しては前報までと同様に、 $\ln \eta_r / C$ と濃度 (C) の関係を求めたところ 0.05 % と 0.3 % の間で直線関係を得たので 0.1 % と 0.2 % の 2 点における粘度測定より極限粘度を求めた。

X線回折写真については、理学電機製 X線発生装置により 150 本揃えた試料に垂直に X線を 6 時間照射させた。他の条件は前報²⁾と同様である。

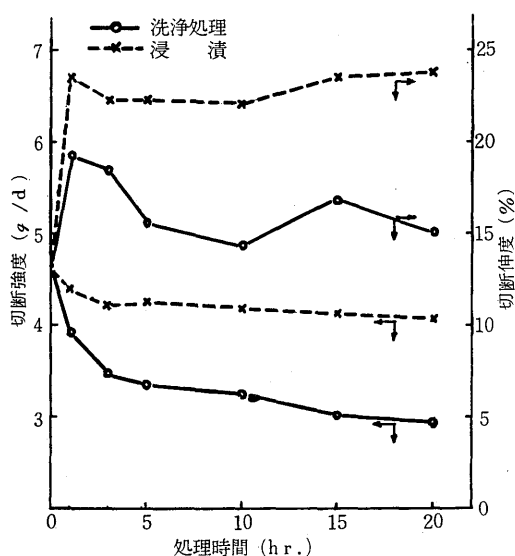
実験結果のうち強伸度については試料 50 本に対して異状値の棄却処理した平均値、複屈折については 10 本の平均値をとったものである。

3 実験結果及び考察

(I) 切断強度、伸度について

第 1 図は切断強度と切断伸度の処理時間による影響を同温浴中で浸漬しただけのものと対比して示したものである。強度に関しては処理時間の経過につれ低下しており、特に 1, 3 時間という短い処理時間によって著しい低下を示しているが、この傾向がナイロン-6 のような合成繊維でも現われることは前報^{1) 2)}までにすでに報告してきた。なお浸漬のみでは切断強度はほとんど変化しないことがわかる。次に切断伸度についてみると処理の初期において上昇している。浸漬のものについても類似した傾向が見られるが、洗浄処理を行ったものについてはその後未処理のものと同程度にもどるのに対して、浸漬のみのものについてはこの切断伸度の低下は見られない。すなわち浸漬によるぬれのみでは切断伸度の浸漬時間に依存する変化はほとんどおこらない

第 1 図 処理時間と切断強度、伸度



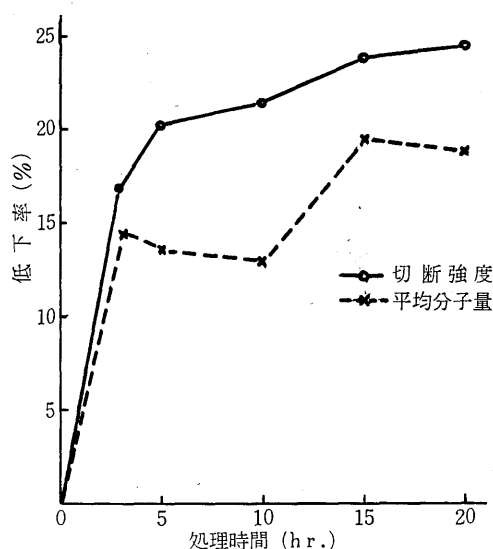
といえる。

以上のことからしても切断強度に関しては、ナイロン-6繊維の場合と同様に洗淨操作中にかなりの影響を受け繊維に疲労現象が現われていることは明確である。

(Ⅱ) 平均分子量について

そこでさらに切断強度について浸漬による影響を除いてその低下率と、その低下を引き起こす一要因と考えられる分子量の変化を、粘度測定によって平均分子量を求め切断強度の場合と同様浸漬による粘度変化を差し引いた平均分子量の変化率で表わしたものが第2図である。

第2図 処理時間と平均分子量及び
切断強度の低下率



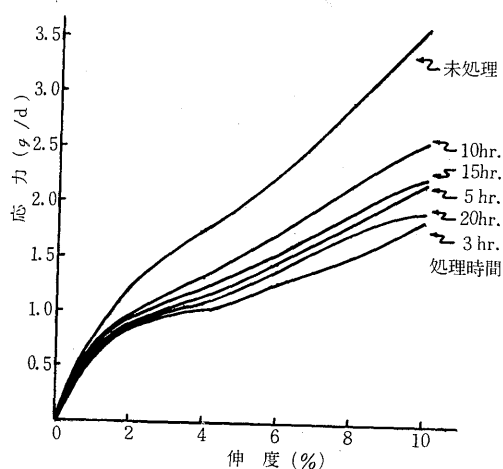
切断強度については先に述べたように、5時間までの短い処理時間で著しい低下が見られ、その後徐々に低下するが、分子量の低下は洗淨操作の初期に大きく3時間から10時間位まではほとんど変わらず、その後再び分子鎖の切断を引き起こしていると考えられるような結果であった。しかし、切断強度の低下が処理時間の増加と共に大きくなっていることから、切断強度の低下が分子鎖の切断のみによるものでないことが理解され、また分子量の変化がこのような挙動を示すことはナイロン-6繊維の場合と異なる現象で興味ある所見と考えられる。

(Ⅲ) 強伸度曲線について

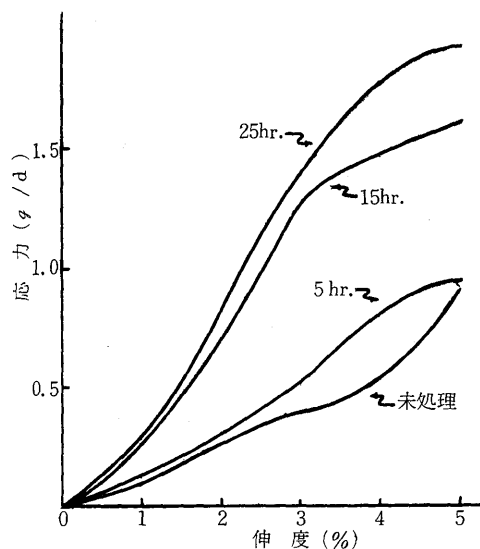
第3図に洗淨処理を行った各試料についての強伸度曲線を示したが、未処理のものより処理したものはいずれも降伏点が下にあり、洗淨処理によって初期弾性率が低下しているものと考えられる結果である。更に処理時間と強伸度曲線の関係では、3時間処理の場合に降伏点は最も下方にあって、5、10時間と処理時間が増すにつれて降伏点は上方に移動し、15、20時間と更に処理時間が増すにつれて降伏点は下方に移っていくと思われる興味ある結果が得られた。

第4図に木綿繊維を40°Cで強力レーヨンと全く同様に、5、15、25時間の各時間洗淨処理を行ったものについての5%伸長までの強伸度曲線を示したが、処理時間の増加と共に曲線と横軸となす角度は次第に大きくなり、少くとも5%伸長までの仕事量は処理時間の経過と共に増加し、

第3図 処理時間と強伸度曲線



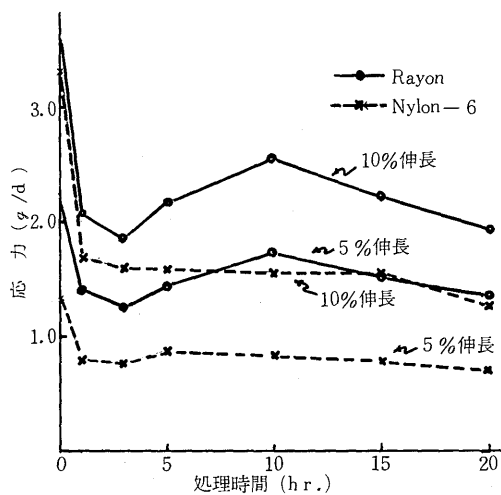
第4図 木綿繊維の強伸度曲線



強靱さを増すと考えられる結果であったが、強力レーヨンの洗浄処理においてはその処理の経過に従って、途中で木綿と似た挙動を示すと考えられるような結果であることから、注目すべき所見と思われる。

このような強伸度曲線への洗浄処理の影響はナイロン-6繊維の場合とは異なるものであることから、これらの点を明確にするため、5%及び10%伸長における応力の変化をナイロン-6繊維の場合と比較して処理時間で示したものが第5図である。レーヨンにおいては一度低下した応力が10時間前後のところである程度回復し、その後再び低下するがナイロン-6繊維では全くこのような変化は認められない。レーヨンとナイロン-6繊維の水分に対する性質の差異も考えられたので、レーヨンについて浸漬による影響を除いて応力の変化を求めてもほとんど第5図と同様な傾向であった。

第5図 処理時間と5, 10%伸長に要する応力の変化



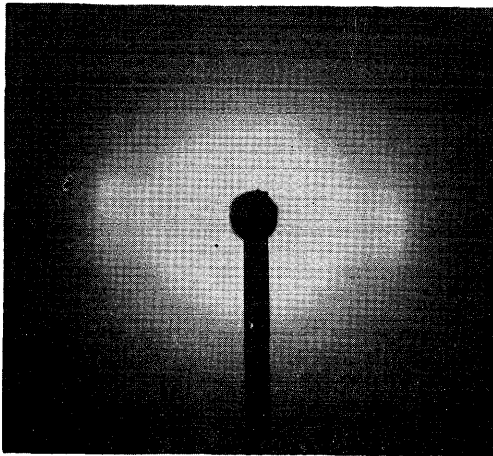
(Ⅳ) X線写真及び複屈折について

先に述べた結果から洗淨処理の繰返しにより切断強度は処理時間の初期から低下し、この一因としては分子鎖の切断が考えられることはナイロン-6繊維のような合成繊維と同様であるが、強伸度曲線においてナイロン-6繊維とかなり異なった現象が見られ、前報までのナイロン-6繊維の結果から、強力レーヨンの場合も繊維の微細構造にも変化が起き、その微細構造が結晶部の発達した強力レーヨンとナイロン-6繊維とでは差異があると考えられる。そこで強伸度曲線に現われた異なった挙動はこの内部構造と関係があると推定されたので、試料にX線を照射してX線回折写真を得た。

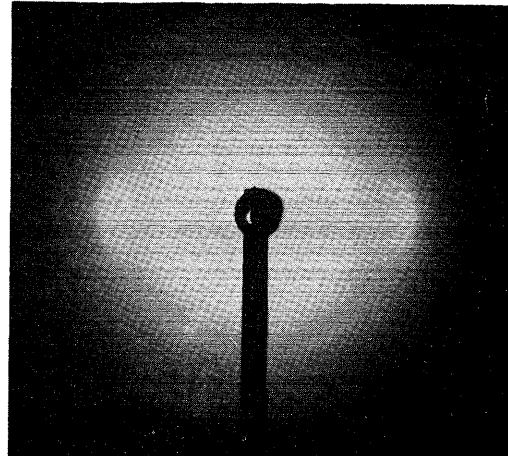
写真(a)は未処理のもの、写真(b)は20時間浸漬のみのもの、写真(c)は10時間処理、写真(d)は20時間処理のそれぞれについてのX線写真である。

未処理(a)と浸漬のみ(b)との間にはほとんど差異は認められないが、未処理(a)と10時間処理(c)及び20時間処理(d)の間には、10時間処理では干渉スポットの長さが短くなり再配向と考えられる変化を、また20時間処理では干渉スポットは弱くなると共に非晶質散乱の赤道への集中から、配向性と同時に結晶性が良くなったと思われる変化を生じたものと見られる所見であった。

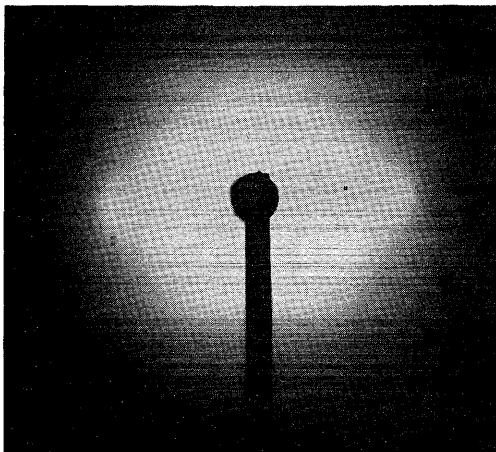
写真 X線写真



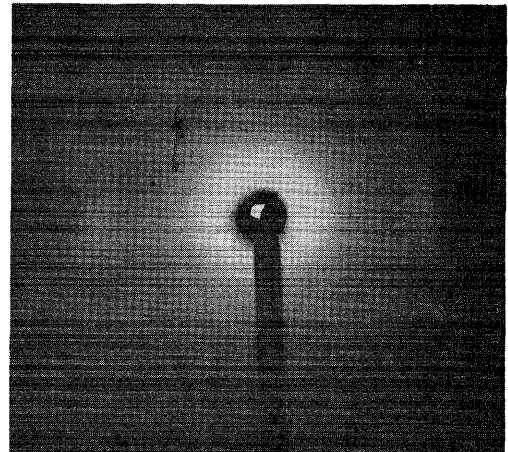
(a) 未 処 理



(b) 浸 漬



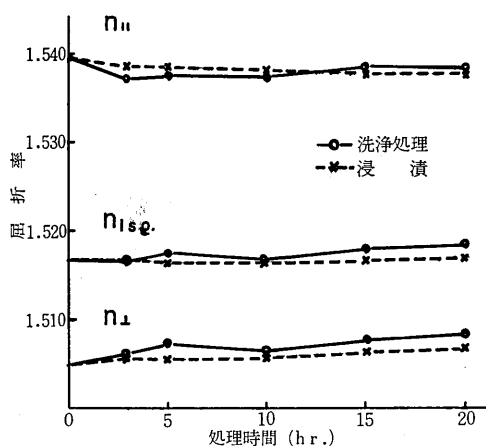
(c) 10 時 間 処 理



(d) 20 時 間 処 理

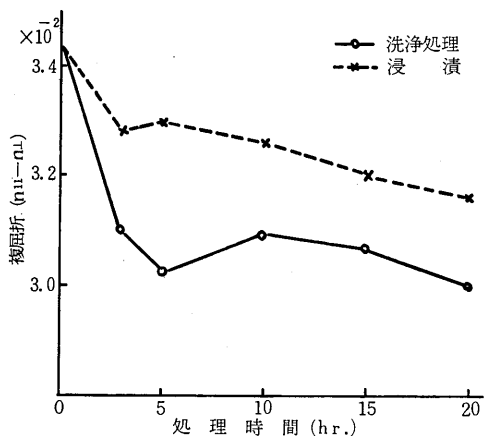
そこでさらにこれらの変化を明確にするために、屈折率の測定を行って複屈折を求めた。第6図は処理時間による屈折率の変化を浸漬のみのものと比較して示した。繊維軸に平行な屈折率($n_{//}$)と繊維軸に垂直な屈折率(n_{\perp})及び平均屈折率(n_{iso})を $n_{iso} = \frac{1}{3}(n_{//} + 2n_{\perp})$ から求めて示したが、洗浄処理を行った場合の n_{iso} の値は約5時間の処理でわずかながら上昇し、その後低下するが約10時間から再び上昇する傾向が見られたが、Gladstone 及び Dale による $K = (n - 1)/d$ (n : 平均屈折率, d : 密度, K : 定数) によって P.H. Hermans の求めた繊維素繊維の $K = 0.357$ を用いて密度 d を求めれば n_{iso} 値と同一の傾向をとるので、密度の変化から、少くとも分子鎖凝集あるいは結晶性においても同じ傾向を示すものと考えられる。浸漬のみではこの変化は認められず、洗浄操作中の応力によって生じたものと思われる。

第6図 処理時間と屈折率



第7図に複屈折($n_{//} - n_{\perp}$)と処理時間との関係を示したが、低下した複屈折が約10時間の処理で一度上昇し、その後再び低下していくことは n_{iso} と類似の現象で、先のX線回折写真の結果と合わせてわずかながら処理の中途において再配向の可能性を思わせる動きであった。

第7図 処理時間と複屈折



4 総 括

以上の結果を総括するに、強力レーヨンもまた洗淨操作の繰返しによって疲労し、強伸度の低下等の劣化をきたすが、ナイロン-6繊維の場合と同様平均分子量の低下と繊維の微細構造における微結晶の配向の乱れなどが主因となっていると考えられた。しかしナイロン-6繊維のような合成繊維と異なって、モデル洗淨操作の5～10時間のところで初期弾性率が一度回復し、約15時間の処理によって再び低下していくことが認められ、極めて興味ある結果で、これらの原因としては、分子鎖の切断が約3時間までの洗淨処理の初期において起り3～10時間の処理の間では分子鎖切断が認められないことや、ちょうどこの時に屈折率の変化から再配向あるいは分子鎖凝集等微細構造の変化とが関連し引き起されていること等からナイロン-6繊維と異なったレーヨンの微細構造の差異によるものと考えられた。すなわち強力レーヨンの損傷劣化の機構としては、まず疲労の第一段階として、分子鎖切断が起き、分子鎖のすべりや引き抜けしやすくなる。その後微細構造に先に述べた如き再配向及び結晶性の変化が起るが、この間ナイロン-6繊維の場合と異なって、分子鎖の切断はほとんどなく、初期弾性率は回復される。そして再び洗淨の繰返しによって分子鎖の切断と共に微細構造に配向の乱れが起きて劣化が進むと考えると矛盾しないものと思われた。今後これらの疲労現象を緩和する方途を考えていく予定である。

尙本研究の一部は文部省科学研究費補助金によったものであり、試料は帝人KKの提供によるものである。またX線写真撮影にあたっては信州大学繊維学部、近藤慶之博士に多大な援助を賜わり、併せて感謝の意を表します。

引 用 文 献

- 1) 木藤, 西沢: 家政学雑誌, 23, 51 (1972)
- 2) 木藤, 西沢: 新潟青陵女子短大研究報告第3号投稿中
- 3) 石川: 絹糸の構造 千曲会出版部, 396 (1957)
小原: 顕微鏡による繊維研究法 紡織雑誌社, 283 (1941)
- 4) 西田: 木材化学工業下巻 朝倉書店, 961 (1947)
- 5) 黒岩, 和田: 実験化学講座8 丸善, 123 (1961)